

明 細 書

フラーレンの製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、フラーレンの原料供給量を多くしてフラーレンの収率及び生成する煤状物中でのフラーレン含有率を向上させてフラーレンの生産量を増加させるフラーレンの製造方法に関する。

背景技術

- [0002] フラーレンは、ダイヤモンド及び黒鉛に次ぐ第三の炭素同素体の総称であり、 C_{60} や C_{70} をはじめとする一群の球殻状の炭素分子のことを指し、 C_{60} 及び C_{70} の他、例えば、 C_{74} 、 C_{76} 、 C_{78} 、 C_{80} 、 C_{82} 、 C_{84} 、 C_{86} 、 C_{88} 、 C_{90} 、 C_{92} 、 C_{94} 、及び C_{96} が知られているが、球殻状であれば良く、炭素数に上限はない。

フラーレンの存在が最終的に確認されたのは、比較的最近の1990年のことであり、比較的新しい炭素材料であるが、その特殊な分子構造ゆえに特異的な物理的性質を示すことが認められ、例えば、超硬材料への応用、医薬品への応用、超伝導材料への応用、又は半導体製造への応用の広範囲な分野に渡り、革新的な用途開発が急速に展開されつつある。特に、フラーレンの中でも C_{60} 及び C_{70} は比較的合成が容易であり、それゆえ今後の需要も爆発的に高まることが予想されている。

現在までに様々なフラーレンの合成法が提案されているが、いずれの方法においても、これまでにフラーレンを安価に大量に製造する方法は確立されていない。これらの方法のうち、最も安価で、効率的な製造方法の一つとして知られているのが燃焼法である。

- [0003] 燃焼法は、フラーレン反応炉内に形成した火炎中で炭素含有化合物を燃焼させることによりフラーレンを製造するもので、燃焼のための燃料とフラーレンの原料は同一の炭素含有化合物を使用することができる。

ここで、フラーレンが生成するには炭素含有化合物を燃焼させるときの火炎の条件が重要となる。この火炎の条件は、炭素含有化合物が燃焼する際の酸素に対する炭素含有化合物中の炭素の元素組成比(C/O比)、フラーレン反応炉内の圧力、炭素

含有化合物を燃焼させる際の希釈剤濃度、温度、炭素含有化合物の火炎中での滞留時間、炭素含有化合物のガス及び酸素ガスを含んだ混合ガスのバーナーにおけるガス速度のいずれかから選択されるパラメータの1又は2以上を制御することにより調整することができる。

- [0004] 例えば、特表平6-507879号公報(以下、特許文献1という)には、フラーレン反応炉内を減圧して、C/O比を0.72-1.07、希釈剤濃度を0-40モル%、温度を1400-3000K、ガス速度を14-75cm/秒に調整することにより、フラーレンを含む煤状物を生成できることが記載されている。

また、米国特許出願公開第2003/0044342号(以下、特許文献2という)の明細書には、燃料/酸化剤(例えば空気)比及びガス速度を広範囲にわたって安定させ、火炎安定性を向上させることができる多孔質耐火素材のバーナーが開示されている。このバーナーに、平均して1分間に80mLのトルエンを投入することにより、1時間あたり200gの煤状物(固形炭素生成物)を製造し、この煤状物に含まれるフラーレンをトルエンにより18質量%(フラーレン:36g)程度抽出でき、最大では30質量%(フラーレン:60g)をフラーレンとして収集できたことが記載されている。

- [0005] しかしながら、特許文献1に開示された方法では、火炎の条件を調整しても、生成した煤状物中のフラーレン含有率が0.003-7質量%、炭素含有化合物中の炭素に対するフラーレンの収率が0.002-0.24質量%と小さい。また、バーナーからのガス速度が小さいため、一度に投入できる燃料の量が限られ、単位時間当たりのフラーレン生産量も少ないという問題があった。更に、単純にガス速度を上げた場合、特許文献1に記載されているような金属製のバーナーでは、火炎の吹き飛び現象が発生し、安定した火炎が維持できないという問題があった。

また、特許文献2に記載のバーナーを用いた場合、文献中に開示された1分間に80mLのトルエンのバーナーへの供給は、バーナーの直径が10.5インチであることから計算すると、バーナーからのガスの平均吐出速度が約50cm/秒程度となり、特許文献1に開示された平均吐出速度の範囲内であることがわかる。また、ガスの平均吐出速度をどの程度まで上げられるかについては、具体的な記載や示唆も無い。仮にバーナーからのガスの吐出速度を上げることができたとしても、その場合、製造炉内

の熱負荷が増大し、製造炉から排出されるガスの温度が上昇する。このため、フラーレンを含む煤状物の回収装置(例えば、バグフィルター)にガスを導入する前に、その温度を回収装置の耐熱温度以下まで冷却する必要があるが、単純に熱放射させるだけでは冷却できない。ここで、特許文献2にも説明されているように、一般的な熱交換器を使用した場合、ガス中に含まれる煤状物により、僅かな時間で熱交換器が閉塞し、操業が実質的に不可能になるという問題があった。

[0006] このため、フラーレンの収率を高め、且つより多くの燃料を同じ装置(バーナー)に投入することでフラーレンの単位時間当たりの生産量を上げると同時に、フラーレン反応炉内で生成したフラーレンを含む煤状物と、この煤状物を含むガスとを、同時に効率的に冷却して、煤状物の回収装置に導入する方法が求められている。

本発明はかかる事情に鑑みてなされたもので、フラーレンの原料供給量を多くして、フラーレンの単位時間当たりの生産量を従来よりも増加させ、更にフラーレンの製造を長時間安定に行うことが可能なフラーレンの製造方法を提供することを目的とする。

発明の開示

[0007] 前記目的に沿う本発明に係るフラーレンの製造方法は、原料炭化水素含有ガスと酸素含有ガスをフラーレン反応炉に設けた吐出部から該フラーレン反応炉内に吐出し燃焼させてフラーレンを製造する方法において、

前記原料炭化水素含有ガスと前記酸素含有ガスが前記フラーレン反応炉内に吐出される際の前記吐出部からの平均吐出速度を $0.75\text{m}/\text{秒}$ を超えかつ $10\text{m}/\text{秒}$ 以下にして、単位時間当たりのフラーレン生産量を増加させることができる。

ここで、吐出部からの平均吐出速度は、フラーレン反応炉内に供給されたときの原料炭化水素含有ガス及び酸素含有ガスの合算体積を、フラーレン反応炉内で微細な噴出孔が分布している領域(即ち、吐出部)の横断面積で除して求められるものであるが、フラーレン反応炉内の炉内圧力、吐出時のガス温度、及び燃焼C/O比のいずれか1又は2以上によって変化する。本発明においては、ガスの吐出速度を算出する際の吐出時のガスの体積を、温度 298K 時の体積に換算するものとする。

また、微細な噴出孔が分布している領域、即ち吐出部の横断面積で除すため、吐出

部の構造(例えば、噴出孔の内径、噴出孔の配置ピッチ、及び噴出孔の個数のうち少なくとも1)が変化しても、吐出部からの平均吐出速度は一定として扱うことができ、フラーレン反応炉の運転パラメータとしては好適である。

- [0008] なお、同一個数の噴出孔で同一のガス量を吐出させる場合、噴出孔の大きさが小さくなると吐出速度は大きくなるので、原料炭化水素含有ガス及び酸素含有ガスが噴出孔から実際に吐出される際の吐出速度は、吐出部からの平均吐出速度に比較して大きくなっている。しかしながら、フラーレンを製造する際には、噴出孔からの吐出速度が、吐出部からの平均吐出速度に近づくように、吐出部の構造、即ち噴出孔の径及び個数を調整することが好ましい。ここで、噴出孔からの吐出速度と吐出部からの平均吐出速度の関係は、 $(\text{吐出速度} / \text{吐出部からの平均吐出速度})$ の値が10以下、好ましくは5以下、より好ましくは2以下がよい。

なお、 $(\text{吐出速度} / \text{吐出部からの平均吐出速度})$ の値を、装置(例えば、吐出部及びフラーレン反応炉のいずれか一方又は双方)を特殊な構造とすることにより1とする 것도可能であるが、通常使用される装置においては $(\text{吐出速度} / \text{吐出部からの平均吐出速度})$ の値は1以上となる。

フラーレン反応炉内に供給される原料炭化水素含有ガス及び酸素含有ガスの吐出部からの平均吐出速度をある特定範囲に規定することで、単位時間当たりのフラーレン生成量を増加させることができる。また、燃焼ガス流内で加熱された原料炭化水素含有ガスから発生したフラーレン前駆体の燃焼ガス流内での不均一な移動が抑制されてフラーレン前駆体の燃焼ガス流内での滞留時間を一様とすることができると共に、高温で均一に加熱することができ、フラーレンの生成反応を安定して生じさせることができる。と解される。

このため、例えば特許文献2に記載されている直径10.5インチの多孔質耐火性素材のバーナーを用いて本発明の方法でフラーレンを製造した場合、1時間当たり330〜3000グラムの煤状物を生成することができ、更に、生成した煤状物中のフラーレン含有率を10質量%以上かつ30質量%以下とすることができる。結果的に、例えば、煤状物中のフラーレン含有率を20質量%とした場合、1時間当たりに生成するフラーレンの生成量は約66〜600グラムとなり、従来と比較して飛躍的に増加させること

ができる。なお、バーナーの直径を大きくした場合は、フラーレンの生産量も当然に増加させることができる。

- [0009] ここで、原料炭化水素含有ガス及び酸素含有ガスをフラーレン反応炉内に吐出する際の吐出部からの平均吐出速度が0.75m/秒以下の場合、単位時間当たりのフラーレン生成量が少なくなるだけでなく、吐出部の下流側に原料炭化水素含有ガス及び酸素含有ガスの顕著な吐出流を形成することが困難になる。そのため、フラーレン反応炉の上流側から下流側への燃焼ガスの流れの形成が顕著に促進されず、燃焼ガスに自己循環流が発生し易くなって好ましくない。また、バーナーからの平均吐出速度がこのような低速の場合には、燃料の燃焼速度よりもバーナーからの吐出速度が遅くなり、長時間の運転においては、バーナー内に火炎が逆流する現象、即ち逆火現象が発生し、運転を継続することが不可能となる。

一方、原料炭化水素含有ガス及び酸素含有ガスをフラーレン反応炉内に吐出する際の吐出部からの平均吐出速度が10m/秒を超える場合、吐出部の下流側に形成される原料炭化水素含有ガス及び酸素含有ガスの吐出流が強くなり過ぎて乱流を形成し易くなる。

このため、原料炭化水素含有ガス及び酸素含有ガスに発生した乱流によって燃焼ガスが攪拌されることになって、燃焼ガスに循環流が発生し好ましくない。

以上のことから、原料炭化水素含有ガス及び酸素含有ガスをフラーレン反応炉内に吐出する際の吐出部からの平均吐出速度を0.75m/秒を超えかつ10m/秒以下に規定した。

- [0010] また、本発明に係るフラーレンの製造方法において、前記吐出部からの前記原料炭化水素含有ガスと前記酸素含有ガスとの平均吐出速度が1m/秒以上(更に、好ましくは1.6m/秒以上)でかつ6m/秒以下の範囲にあるのが更に好ましい。これにより、フラーレン反応炉の上流側から下流側に向けて流出する燃焼ガスの流れの形成が顕著に促進され、逆火現象も防止し、しかも安定した流れの吐出流を形成できる。

そして、本発明に係るフラーレンの製造方法において、前記原料炭化水素含有ガスと前記酸素含有ガスとの平均吐出速度を V_m /秒、前記フラーレン反応炉内の圧力

をPトルとした場合、 $(V \times P)$ が30以上かつ1000以下の範囲にあるようにするのが好ましい。このように、平均吐出速度 V_m /秒とフラーレン反応炉内の圧力Pトルとの積を、上記の範囲にすることにより、フラーレン反応炉内で原料炭化水素含有ガス及び酸素含有ガスを希薄状態にして燃焼できるので、フラーレンの単位当たりの生産量を更に増加させることが可能な条件を規定できる。

ここで、平均吐出速度 V_m /秒とフラーレン反応炉内の圧力Pトルとの積が30未満の場合、例えば、平均吐出速度を1.5m/秒とし、フラーレン反応炉内の圧力を20トル未満とした場合、フラーレン反応炉内の圧力がフラーレンの生成に有利となるが、後段の配管やバグフィルターの僅かな圧力損失の増大により炉内の圧力が上昇し、設定した圧力を保つことが困難となる。

一方、平均吐出速度 V_m /秒とフラーレン反応炉内の圧力Pトルとの積が1000を超える場合、例えば、平均吐出速度を6m/秒とし、フラーレン反応炉内の圧力が167トルを超える場合、原料炭化水素含有ガスが加熱分解してフラーレンやフラーレン以外の煤が生成する過程において、煤の生成反応が顕著となり、フラーレンの生成率が悪化する。

以上のことから、平均吐出速度 V_m /秒とフラーレン反応炉内の圧力Pトルとの積の下限を30、好ましくは80、更に好ましくは120とし、上限を1000、好ましくは500、400、300、200、及び150のいずれか1に規定するのがよい。この場合、 $(V \times P)$ が400を超える場合には逆火の恐れがあるので、原料炭化水素含有ガスと酸素含有ガスとを予備混合することなく、それぞれ独立の噴出口を有する分離型のバーナーを使用してフラーレン反応炉内に吐出させ、この反応炉の中で燃焼させるのがよい。

[0011] また、本発明に係るフラーレンの製造方法において、前記フラーレン反応炉から煤状物の回収装置に導入される煤状物を含むガスは、200℃以上かつ700℃以下の温度に冷却されているのがよい。

ここで、煤状物を含むガスの温度が700℃を超える場合、通常の工業用材料を用いた煤状物の回収装置の耐熱温度限界以上となり、機器が損傷する恐れがあり、好ましくない。また、フラーレンは減圧下では約700℃以上で昇華して、気体状態として存在するため、回収装置(気固分離装置)内の温度が700℃を超える場合は、フラー

レンが気体状態でガスと共に回収装置を通過するので、煤状物中のフラーレン含有率が低下して好ましくない。

更には、煤状物を含むガスの温度が200℃未満の場合、有害物質である多環芳香族炭化水素(PAH)が固体として煤状物中に混在し、回収装置で回収されることになり好ましくない。

以上のことから、煤状物の回収装置を損傷させることなく、煤状物中のフラーレン含有率も高めるために、回収装置に導入される前の煤状物を含むガスの温度を200℃以上かつ700℃以下としたが、好ましくは下限を300℃、更には400℃とすることが好ましく、上限を600℃、更には500℃とすることが好ましい。フラーレンの回収設備に導入されるガスの温度を以上の範囲とすることによって、機器の寿命を長くし、更にはフラーレンの回収率も向上する。

このように、フラーレン反応炉からのガス温度を200℃以上700℃以下に制限したフラーレンの製造方法において、前記フラーレン反応炉から排出されて前記回収装置に至るまでの煤状物を含むガスは、1000℃/秒以上の冷却速度で冷却することが好ましい。ここで、煤状物を含むガスの冷却速度が1000℃/秒未満の場合は、煤状物の回収装置に到達するまでのガスの滞留時間を長くしなければならず、冷却時間を確保するため実質的に装置の配管系の長さが長くなって経済的ではない。なお、この場合の冷却速度とは、反応炉内の最高燃焼温度(理論断熱火炎温度)から煤状物の回収装置の入口ガス温度までの温度差を、吐出部から吐出されてから回収装置に到達するまでのガスの滞留時間で除した値である。ガスの滞留時間は、装置の体積とガスの実体積流量によって定まるが、ガスの実体積流量は温度及び圧力によって刻々と変化するため、実際に測定することは困難である。ここでは、理論断熱火炎温度と実際に測定された煤状物の回収装置の入口ガス温度の平均温度を求め、この平均温度時の炉内圧力における排ガスの実体積流量($\text{m}^3/\text{秒}$)を計算し、反応炉及び配管を含む装置の体積(m^3)を、この排ガスの実体積流量で除して求めた。また、反応炉の最高燃焼温度(及びその他の高温場所の温度)の測定は光温度計を用いてもよい。また、回収装置の入口側のガス温度は熱電対を用いて通常の方法で測定することができる。

更には、煤状物を含むガスの冷却速度は、速ければ速いほど好ましいため、上限値については規定していないが、装置の制約から現実的には2000℃/秒程度である。

以上のことから、煤状物の回収装置を損傷させることなく、しかも経済的な装置構成にするため、煤状物を含むガスの冷却速度を1000℃/秒以上にしたが、2000℃/秒以上にすることが好ましく、更にはできれば3000℃/秒以上にすることが好ましい。

[0012] そして、本発明に係るフラーレンの製造方法において、前記フラーレン反応炉から排出された煤状物を含むガスを冷却して所定温度にする場合、冷媒によって周囲を冷却した管内に旋回流を形成させて冷却するのがよい。このように、煤状物を含むガスを旋回流を形成させて冷却するので、管の内壁と接触するガスを常に入れ替えながら、ガスと管の内壁の接触位置も常に変動させることができ、ガスと管の内壁との間の熱交換効率を向上させることができる。その結果、ガス全体の温度を一様に低下させることができる。また、管の内側壁部分に高速の気流が流れることになるので煤状物の付着も著しく減少させることができる。

また、本発明に係るフラーレンの製造方法において、前記原料炭化水素含有ガスが燃焼する際の前記酸素含有ガス中の酸素に対する該原料炭化水素含有ガス中の炭素の元素組成比を1.00以上かつ1.56以下とするのがよい。このように、元素組成比、即ちC/O比を上記の範囲に制御することにより、フラーレンの生成量を最大化することができる。また、ここで、C/O比が1.56を超える場合、燃焼する原料炭化水素含有ガスの量が低下して燃焼ガスの温度が高くなり、原料炭化水素含有ガスからは煤状物が主体として生成される。このため、フラーレン前駆体の生成量が低下すると共に、フラーレン前駆体同士の衝突頻度が低下しフラーレンの生成速度が小さくなり、結果的に煤状物中のフラーレン含有率が極端に低下する。

一方、C/O比が1.00未満の場合、燃焼する原料炭化水素含有ガス量が増加して燃焼温度が高くなり、フラーレンの生成速度が増加し、結果的に煤状物中のフラーレン含有率が増加するが、一方煤状物自体の生成量が減少するため、最終的なフラーレンの収量は減少し、好ましくない。

以上のことから、C/O比の下限を1.00、好ましくは1.08、更に好ましくは1.09とするのがよく、上限を1.56、好ましくは1.36、更に好ましくは1.23とするのがよい。

- [0013] そして、本発明のフラーレンの製造方法において、前記酸素含有ガスが濃度99%以上の酸素ガスであるのが最もよい。酸素含有ガスの組成を実質的に酸素のみにすることにより、フラーレン反応炉内で発生する燃焼ガスの量を少なくして、燃焼ガスの単位体積当たりの保持熱量を大きくすることができる。その結果、燃焼ガスの温度を高温、例えば、下限を1600℃、好ましくは1700℃にすることができ、上限を2100℃、好ましくは1900℃にすることができる。また、原料炭化水素含有ガスの分解が促進されてフラーレン前駆体の生成速度が大きくなると共に、フラーレン前駆体同士の反応が促進されて、フラーレンの生成速度を向上させることが可能となる。

本発明のフラーレンの製造方法において、前記原料炭化水素含有ガスは予熱されて前記吐出部から前記フラーレン反応炉内に吐出されるのがより好ましい。これによって、原料炭化水素含有ガスが搬送中に液化するのを防止でき、操業が安定すると共に、フラーレン反応炉の燃焼温度を上昇させることができる。

更には、本発明のフラーレンの製造方法において、前記酸素含有ガスは予熱されて前記吐出部から前記フラーレン反応炉内に吐出されるのがよい。これによって、原料炭化水素含有ガスをフラーレン反応炉内で燃焼させる際の燃焼温度を上昇させることができ、フラーレンの製造効率を高めることができる。

原料炭化水素含有ガスの予熱温度は、原料炭化水素の使用圧力における気化温度以上であることが望ましく、好適には気化温度より10℃以上、より好ましくは20℃以上高い温度である。酸素含有ガスも予熱することが望ましく、原料炭化水素含有ガスと同程度の温度とするが、使用圧力において混合ガスとした場合の自己着火温度以下、望ましくは自己着火温度より10℃以上低い温度とするのがよい。

ここで、原料炭化水素含有ガスと酸素含有ガスの予熱温度を変えて混合ガスの温度を調節することも可能であるが、両ガスの予熱温度の温度差は小さい程よく、温度差をつけるとしても50℃以内とするのがよい。

- [0014] 更にまた、本発明のフラーレンの製造方法において、前記フラーレン反応炉の上部には、前記吐出部を有するバーナーが設けられ、前記フラーレン反応炉の下部には

、前記フラーレン反応炉内で生成した煤状物を含むガスを排出する排出部が設けられているのがよい。このような配置とすることにより、上部から落下する煤状物がバーナーの上に被さることなく、バーナーの噴出口が閉塞されることがない。

以上の本発明の方法によって、前記フラーレン反応炉内で生成した煤状物中のフラーレン含有率を、7質量%を超えかつ50質量%以下とすることが可能となる。このように、本発明の方法は、従来の方法と比較して、煤状物中のフラーレンの含有率を増加(従来は、7質量%以下)させることができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明の一実施例に係るフラーレンの製造方法を適用したフラーレン製造設備の説明図である。

[図2]同フラーレン製造設備の変形例の説明図である。

[図3]実験例1～3に係るフラーレン濃度及びフラーレン生成量とバーナー流速との関係を示す説明図である。

[図4]比較例1～3に係るフラーレン濃度及びフラーレン生成量とバーナー流速との関係を示す説明図である。

[図5]実験例3～6に係るフラーレン濃度及びフラーレン生成量と炉内圧力との関係を示す説明図である。

[図6]実験例7～16に係るフラーレン濃度及びフラーレン生成量と元素組成比(C/O比)との関係を示す説明図である。

発明を実施するための最良の形態

[0016] 続いて、添付した図面を参照しつつ、本発明を具体化した実施例につき説明し、本発明の理解に供する。

図1に示すように、本発明の一実施例に係るフラーレンの製造方法を適用したフラーレン製造設備10は、フラーレン反応炉11と、フラーレン反応炉11から排出されたガス状物からフラーレンを含む煤状物を回収する回収装置12と、回収装置12から排出されるガスを冷却するガス冷却器13と、ガス冷却器13によって降温されたガスを吸引する真空ポンプからなる減圧装置14とを有する。以下、これらについて更に詳しく説明する。

フラーレン反応炉11は、例えば、円筒形状の反応炉本体15と、反応炉本体15の上端側に設けられたバーナー16を有している。反応炉本体15は、例えば、ステンレス鋼等の耐熱鋼で構成されており、その内側の一部又は全部には、例えばアルミナ質の耐火煉瓦やアルミナ質の不定形耐火材等の耐火物がライニングされている。この方がフラーレン生成部の温度を上げることができフラーレンの生成に好適となるからである。

また、反応炉本体15は、反応炉内で生成した煤状物がバーナー16の表面上に落下し、長時間の安定運転が阻害されるのを防止するため、鉛直下向きとなっているが、長時間運転を行わない場合には、反応炉本体を鉛直下向きに規定する必要はなく、反応炉本体は鉛直上向きでも、斜め上向きでもよい。

[0017] バーナー16は、原料炭化水素含有ガスを供給する原料炭化水素含有ガス供給配管17と、原料炭化水素含有ガス中の燃料ガスの燃焼に必要な酸素を供給する酸素含有ガス供給配管18と、供給された原料炭化水素含有ガス及び酸素含有ガスから混合ガスを作製する混合室19と、得られた混合ガスを所定の圧力(例えば、50〜180トール、好ましくは、100〜150トール)で保持する蓄圧室20と、混合ガスが吐出する複数の図示しない噴出孔(例えば、口径が0.1〜5mm、好ましくは0.2〜3mm)が設けられた吐出部21を有している。

吐出部21としては、種々の形態のものをを用い得るが、良好なガス流を得るためには、小さな口径の噴出孔が多数集合した形態のものが好ましく、例えば、口径が0.1〜5mmの噴出孔を多数備える場合、噴出孔の開口面積の合計が、吐出部21の領域の横断面積に対して、10〜95%、好ましくは50〜95%を占めるようにするのがよい。

なお、混合室19、蓄圧室20、及び吐出部21は、例えば、ステンレス鋼等の耐熱鋼で形成することができる。ここで、吐出部21は多孔質のセラミック(例えば、ジルコニア、コーディエライト、又はカーボン)焼結体を用いて構成することも可能であり、多孔質のセラミック焼結体を用いることで吐出部21の耐熱性を向上させることができ長時間の安定運転が可能になる。

また、混合室19を設けず、原料炭化水素含有ガスと酸素含有ガスをそれぞれ独立にフラーレン反応炉11内に導入してもよい。

[0018] 原料炭化水素含有ガス供給配管17と、酸素含有ガス供給配管18にはそれぞれ熱交換器22、23が設けられて、加熱処理(予熱)された原料炭化水素含有ガス、酸素含有ガスがバーナー16に供給されるようになっている。更に、熱交換器22よりも上流側の原料炭化水素含有ガス供給配管17には、原料炭化水素をガス化させる気化装置24を配置することもある。なお、熱交換器22、23は両方とも使用するのが好ましいが、場合によっては、熱交換器22、23のいずれか一方を省略し、原料炭化水素含有ガス及び酸素含有ガスのいずれか一方のみを予熱するようにしてもよい。また、原料炭化水素含有ガス供給配管17及び酸素含有ガス供給配管18の先部には、バーナー16に供給する原料炭化水素含有ガス及び酸素含有ガスの流量を調整する流量調節器25、26がそれぞれ設けられている。

フラーレン反応炉11の下端側には、フラーレン反応炉11で生成したフラーレンや煤状物を含む高温の排ガスの排出口27を備える排出部が設けられている。この排出口27には、ガス降温手段28を介して回収装置12が接続されている。ここで、ガス降温手段28は、この実施例では、周壁を所定温度に冷却された所定長さのパイプ29を有し、高温で乱流状態の煤状物含有気流がこのパイプ29内を通過することによって、周囲から抜熱され、所定の温度(例えば、原料炭化水素の液化温度以上でフラーレンの固化温度以下、即ち200〜700℃、好ましくは300〜500℃程度)まで降温されて、回収装置12内に送られている。

[0019] なお、フラーレン反応炉11から排出される煤状物を含むガスの温度は、フラーレン反応炉11の長さや冷却効率により変化する。ここで、ガス降温手段が、周壁を所定温度に冷却された所定長さのパイプ29のみであると、冷却効率が悪い場合、特に、バーナー16からのガスの平均吐出速度が速い場合(例えば、200cm/秒以上の場合)は、ガスの温度が1000℃を超える高温となる場合がある。このため、高温となったガスの温度を、回収装置12の耐熱温度以下、例えば、回収装置12の高温耐熱フィルター30の耐熱温度400〜600℃程度まで低下させるには、ガス降温手段の構成が特に重要となってくる。

このような場合、ガス降温手段28の代わりに、図2に示すように、フラーレンを含む高温のガスを旋回流にして通路を通過させるサイクロン型のガス降温手段(冷却器)31

を用いたフラーレン製造設備32を使用する。このガス降温手段31は、上流側に円筒状となった筒状部33、下流側にこの筒状部33に接続し、下流側端部へかけて縮径する縮径部34を有する管で構成され、その外側周囲に、図示しない水冷ジャケット又は冷却管が巻き付けられている。なお、この実施例においては、筒状部33の内径は600mmでその長さは1500mm程度であったが、反応炉から発生するガスを100℃/秒以上で冷却させる能力を有するものであれば、その寸法を変更することは当然可能である。

[0020] このガス降温手段31の筒状部33には、フラーレン反応炉11の排出部35が、筒状部33の接線方向に接続され、排出部35を介して筒状部33内に排出されたフラーレンを含むガスが、管内の内周面に沿って旋回し、旋回流を形成しながら冷却された後、下流側へ排出される。なお、縮径部34の下流側端部には搬送管36が接続され、この搬送管36が回収装置12に接続されている。これにより、ガスと管の内壁との間の熱交換効率を向上させ、所望の温度にまでガス温度を低下させることができ、しかもガス全体の温度を一様に低下させることができる。

また、この場合、ガスと管の内壁との接触位置を常に変動させ、ガス中に浮遊している煤状物やフラーレン反応炉11内で形成されたガス中に混入した燃焼残渣が、管の内壁に付着するのを抑制できる。このため、管の内壁が露出され易くなり、ガスと管の内壁との間の熱交換率を高位に維持できる。このときの内側を通過する旋回流ガスの流速は高速(例えば、15〜300m/秒)とし、より好ましくはその下限を35m/秒、その上限を150m/秒とするのがよい。

このように、サイクロン型のガス降温手段31を使用することで、フラーレン反応炉11から排出されて回収装置12に至るまでの煤状物を含むガスを、1000℃/秒以上の冷却速度で冷却することができる。この冷却速度は、フラーレン反応炉11内の最高燃焼温度から回収装置12の入口のガス温度までの温度差を、吐出部21から回収装置12に到達するまでのガスの滞留時間で除した値である。

このため、搬送管36の長さは、ガスの温度を前記した温度まで降温させることが可能な距離を考慮することなく短くすることができる。そして、この搬送管36内にも旋回流を発生させて煤状物を管内壁に付着させないようにしてガスを送ることもできる。

[0021] 図1に示すように、回収装置12は、フラーレン反応炉11から発生する煤状物含有気流中の固形分と気流分を分離するためのもので、内部に高温耐熱フィルター30を備える。高温耐熱フィルター30は、原料炭化水素含有ガス及び燃焼ガスを通過させてフラーレン及び煤状物を回収するので、ガスの温度に応じて400〜600℃の耐熱温度を有している。

回収装置12の構造は、通常集塵機等に使用されるバグフィルター構造であって、このバグフィルターが前記した高温耐熱フィルター30によって構成されている。このような高温耐熱フィルター30としては、例えば、日本ポール株式会社製の焼結金属フィルターや富士フィルター工業株式会社製の焼結金属フィルター等が挙げられる。フィルター目開きの大きさは、フラーレンを生成させる燃焼条件や煤状物質の性状によって適宜選択する。

また、ガス降温手段により、煤状物含有気流の温度を150℃程度以下まで下げる場合には、回収装置12の内部のフィルターは高温耐熱フィルターである必要はなく、例えば、ナイロン又は四フッ化エチレンの材質の通常用いられるフィルターを用いることができる。

[0022] 回収装置12には、その上部に定期的に付着した固化物（例えば、煤状物とフラーレン）を除去する逆洗浄機構37が設けられている。

この逆洗浄機構37は、高圧の不活性ガス（例えば、窒素やアルゴン）等を貯留するタンク38と、電磁弁39とを有し、電磁弁39を定期的に短時間パルス的に開けることによって、高温耐熱フィルター30内に不活性ガスを入れ、周囲に付着した固化物を下方に落下させ、排出弁40を開けて外部に排出できるようになっている。回収装置12の上部には、高温耐熱フィルター30を通過したガスを外部に排出するガス排出配管41が設けられている。回収装置12のガス排出配管41には、ガス冷却器13が設けられている。このガス冷却器13は通常の熱交換器と、同一又は近似した構造となっており、減圧装置14に流入するガスの温度を低下させ減圧装置14の負荷を低減させるようになっている。また、気流内に含まれる原料炭化水素含有ガス及び燃焼ガス中の水分が液化し、下部のドレーンから排出されるようになっている。

このガス冷却器13に後続する減圧装置14は通常真空ポンプからなっている。な

お、フラーレンの昇華温度は真空度によっても変化するので、供給する炭素質原料、酸素、及び不活性ガスの量から、最も効率的にフラーレンを回収できる圧力が得られるように減圧装置14を選定する。

- [0023] 各流量調節器25、26を用いて原料炭化水素含有ガスと酸素含有ガスの供給量を制御して混合室19内に導入することにより、原料炭化水素含有ガスが燃焼する際の酸素に対する原料炭化水素中の炭素の元素組成比(C/O比)の下限を1.00、好ましくは1.08、更に好ましくは1.09、上限を1.56、好ましくは1.36、更に好ましくは1.23に調整した混合ガスを作製することができる。

そして作製した混合ガスを蓄圧室20内で保持して、吐出部21から吐出させることで、混合ガスを、例えば、0.75m/秒を超えかつ10m/秒以下、好ましくは1m/秒以上かつ6m/秒以下の平均吐出速度で反応炉本体15内に安定的に供給することができる。

排出口27に接続されたパイプ29を介して減圧装置14で反応炉本体15内を排気することができ、反応炉本体15内を、例えば、20トール以上かつ180トール以下、好ましくは下限を30トール、上限を100トール、更に好ましくは80トールの減圧状態に保持することができる。

ここで、原料炭化水素含有ガスと酸素含有ガスとの平均吐出速度を V m/秒、フラーレン反応炉内の圧力を P トールとした場合、($V \times P$)を30以上かつ1000以下の範囲にする。

このため、吐出部21から反応炉本体15内に吐出された混合ガスを、この減圧状態で燃焼させながら、生成した燃焼ガスを反応炉本体15内から排出口27を介して外部に排出することができる。

- [0024] 次に、本発明の一実施例に係るフラーレンの製造方法について詳細に説明する。

原料炭化水素含有ガスとしてトルエンガス、酸素含有ガスとして濃度99%以上の酸素ガス(以下、純酸素ガスともいう)を用いる。トルエンガスが燃焼する際の酸素に対するトルエン中の炭素の元素組成比(C/O比)の下限を1.00、好ましくは1.08、更に好ましくは1.09、上限を1.56、好ましくは1.36、更に好ましくは1.23になるように、各流量調節器25、26でトルエンガス量及び純酸素ガス量をそれぞれ調整して

混合室19内に導入して混合ガスを作製する。

次いで、パイプ29を介して減圧装置14を用いて反応炉本体15内を排気しながら、吐出部21から混合ガスを、吐出部21からの平均吐出速度が、例えば、1m/秒以上で6m/秒以下になるように、反応炉本体15内に吐出し燃焼させる。このとき、反応炉本体15内が例えば、20トール以上かつ180トール以下、好ましくは下限を30トール、上限を100トール、更に好ましくは80トールの減圧状態に維持されるように、減圧装置14の排気量を調節する。

ここで、原料炭化水素含有ガスと酸素含有ガスとの平均吐出速度 V_m /秒と、フラーレン反応炉11内の圧力 P トールとの積($V \times P$)は、30以上かつ1000以下の範囲に調節する。

[0025] トルエンガスと酸素ガスの混合ガスは、反応炉本体15内に供給される前に十分に混合されているため、トルエンの燃焼が均一に進行して、反応炉本体15内の温度を均一かつ高温(例えば、1600〜2100℃、好ましくは1700〜1900℃)にすることができる。

また、C/O比を所定の範囲に制御しているため、未燃焼のトルエンが加熱されて分解する際に煤状物の生成が抑制されて、フラーレン前駆体が多量に生成する。このため、生成したフラーレン前駆体同士の衝突の頻度が向上し、フラーレンの生成速度が向上して、フラーレンの収率を上げることができる。

燃焼ガスの温度を更に上げるためには、混合ガスを反応炉本体15内に吐出する前に予熱することが好ましい。そのため、原料炭化水素含有ガス供給配管17と、酸素含有ガス供給配管18にそれぞれ熱交換器22、23を設けて、トルエンガス及び酸素ガスを加熱処理してからバーナー16の混合室19に供給する。ここで、トルエンガスと酸素ガスは混合室19で予混合し混合ガスとし、吐出部21からフラーレン反応炉11内に吐出して燃焼させているので、混合ガスの温度がトルエンの気化温度以上で自己着火温度未満となるように各熱交換器22、23を運転するのがよい。なお、ガス状態を保持できるために、気化温度より10℃以上、好ましくは20℃以上高くなる温度範囲がよい。また、自己燃焼等を防止するため自己着火温度より10℃以上、好ましくは20℃以上低くなる温度範囲がよい。

[0026] また、混合室19を設けず、トルエンガスと酸素ガスをそれぞれ独立にフラーレン反応炉11内に導入する場合には、フラーレン反応炉11内の上流側で着火する恐れはないため、酸素ガス予熱温度に上限はないが、トルエンガスは300℃程度で炭化するので、原料炭化水素含有ガス供給配管17を閉塞させないために、炭化温度以下がよい。

なお、トルエンガス及び酸素ガスは両方とも加熱処理することが好ましいが、場合によっては、トルエンガス及び酸素ガスのいずれか一方のみを予熱するようにしてもよい。原料炭化水素としてはトルエンのほかに、例えば、芳香族系炭化水素、石炭系炭化水素、アセチレン系不飽和炭化水素、エチレン系炭化水素、又は脂肪族飽和炭化水素が使用でき、これらを単独又は任意の割合で混合して使用することもできる。なお、芳香族系炭化水素としては、例えば、ベンゼン、キシレン、ナフタレン、又はアントラセンがあり、石炭系炭化水素としては、例えば、クレオソート油又はカルボン酸油があり、脂肪族飽和炭化水素としては、例えば、ペンタン又はヘキサンがある。

中でも精製した炭化水素を用いることが好ましく、特に芳香族系炭化水素が好ましい。原料炭化水素含有ガスの純度は高い方が好ましいが、燃焼温度や原料炭化水素含有ガスの燃焼反応中での濃度を制御するためにアルゴンガス等の不活性ガスで原料炭化水素含有ガスを希釈してもよい。酸素含有ガスとしては、濃度99%以上の酸素ガス、濃度99%以上の酸素ガスを窒素やアルゴンガス等の不活性ガスで希釈したもの、又は空気等が用いられる。

[0027] 続いて、混合ガスを反応炉本体15内に所定の速度で吐出させた場合におけるトルエンの酸素の下での燃焼及び分解、更にフラーレンの生成状況について説明する。バーナー16の吐出部21からは混合ガスが0.75m/秒を超えかつ10m/秒以下、好ましくは1m/秒以上かつ6m/秒以下の平均吐出速度で吐出しているので、1つのバーナーに多量の原料を投入できる。また、含有酸素濃度が高い酸化剤を使用するため、反応炉本体15内での燃焼ガスの温度は、例えば、1600～2100℃、好ましくは1700～1900℃の高温になる。このため、未燃焼のトルエンは容易に加熱されて分解し気化して、トルエンの燃焼により発生した燃焼ガス内に拡散する。ここで、反応炉本体15内には多量の混合ガスが流入することになって、吐出部21の下流側に

混合ガスの顕著な吐出流が形成される。このため、トルエンの分解物を含有した燃焼ガスは、フラーレン反応炉11の上流側(バーナー16側)から下流側に向けて流出する一様な流れの形成が促進されると解される。

- [0028] 反応炉本体15内は、その圧力の下限が20トール、更に好ましくは30トール、上限を100トール、更に好ましくは80トールの減圧状態に保持され、原料炭化水素含有ガスと酸素含有ガスとの平均吐出速度 V_m /秒と、フラーレン反応炉11内の圧力 P トールとの積($V \times P$)が30以上かつ1000以下の範囲に調整されていることから、トルエンの均一燃焼が促進されて、燃焼ガスの温度は反応炉本体15の軸方向に垂直な方向では実質的に一様になっていると解される。

その結果、燃焼ガス流内では自己循環流が発生し難くなる。従って、反応炉本体15内で上流側から下流側に向けて流出する一様な流れの安定化が図られる。

ここで、バーナー16を鉛直方向上方側に設けることにより、燃焼ガスは重力に従って下方に流下することになり、安定化は確実となる。更に、反応炉本体15内の燃焼ガスは、排出口27に接続されたパイプ29を介して減圧装置14によって排気される。

- [0029] 燃焼ガス中に拡散したトルエンの分解物は、燃焼ガスによって加熱されてフラーレン前駆体に転化し、フラーレン前駆体は相互に衝突を繰り返しながら、フラーレンに転化していくものと解される。ここで、トルエンの分解物を含有した燃焼ガスの流れが、反応炉本体15内で上流側から下流側に向かう一様な流れであるため、燃焼ガス中のトルエンの分解物の不均一な移動が抑制され、トルエンの分解物の燃焼ガス内での滞留時間は一様になる。このため、トルエンの分解物からフラーレン前駆体が安定して生成されると解される。また、生成したフラーレン前駆体の燃焼ガス中での不均一な移動も抑制されて、フラーレン前駆体の燃焼ガス内での滞留時間が一様になる。このため、フラーレン前駆体からフラーレンが安定して生成されると解される。その結果、トルエン中の炭素に対するフラーレンの収率は0.5質量%以上1質量%以下、煤状物中のフラーレン含有率は、7質量%を超えかつ50質量%以下、好ましくは10質量%以上かつ25質量%以下になると解される。

- [0030] 以上、説明したように、反応炉本体15内にバーナー16から混合ガスを大きな平均吐出速度で吐出することで、フラーレンの収率及び煤状物中のフラーレン含有率を共

に向上させることが判明した。ここで、混合ガスをこのような大きな平均吐出速度で吐出するという事は、フラーレン反応炉11に供給する単位時間当たりの混合ガス量を多くすることを意味し、その結果、フラーレン反応炉11に供給するフラーレンの原料の供給量は多くなっている。従って、フラーレンの原料の供給量を多くして、フラーレンの収率及び煤状物中のフラーレン含有率を高位に維持することができることから、フラーレンの生産量を大幅に向上させることができる。

[0031] (実験例)

次に、本発明の作用効果を確認するために行った実験例について説明する。

フラーレンの製造においては、前記実施例で使用した各フラーレン製造設備10、32をそれぞれ用い、原料炭化水素含有ガスにはトルエンガス、酸素含有ガスには純酸素をそれぞれ使用した。なお、トルエンガスは一旦気化装置でトルエンを加熱してガス状とした後、熱交換器22で140℃程度に加熱した。一方、酸素ガスは酸素タンクから熱交換器23に供給し、ここで加熱して140℃とした。そして、この加熱されたトルエンガス及び酸素ガスを、バーナー16内で予混合し、混合ガスとしてフラーレン反応炉11内に吐出した。

[0032] 使用したバーナー16の吐出部21は、外径が250mmの円板状の多孔質のセラミック焼結体を用いて構成されており、多孔質のセラミック焼結体には25mm当たりに30〜50個の孔が噴出孔として形成されている。

また、フラーレン反応炉11の長さは2000mm、直径は300mmであり、フラーレン反応炉11の内壁面でバーナー16の表面部(先端部)の位置に相当する部位から下流側に向かって400mmの範囲には、例えば、アルミナ質の不定形耐火材でライニング層を構成した。以下の比較例及び実験例に使用したバーナーと反応炉は、以上に説明したバーナー16及び反応炉11と、実質的に同一構造のものが使用されている。

[0033] なお、フラーレン製造設備10に使用した反応炉11から発生する煤状物を含むガスの排出口27は、内径が150mmであり、ガス降温手段28は内径が150mm、長さが5000mmのステンレス鋼製パイプで、外側を水で冷却する構成となっている。

一方、フラーレン製造設備32に使用した反応炉11に設けられた排出部35の排出口

は、内径が200mmであり、ガス降温手段31は内径が600mm、長さが1500mmのステンレス鋼製パイプで、外側を水で冷却する構成となっている。

ここで、図1に示すフラーレン製造設備10を使用した比較例1〜3の製造条件及びその結果を表2に、図2に示すフラーレン製造設備32を使用した実験例1〜16の製造条件及びその結果を表1、表3及び表4にそれぞれ示す。なお、各フラーレン製造設備10、32の稼働に際しては、いずれの場合も連続して、100時間以上安定的にフラーレンを生成した。

[0034] [表1]

	トルエ ン流量 g/min	C/O 比	炉内 圧力 torr	ハート 流速 cm/s	理論断 火炎温 度 ℃	フィル ター入 口温度 ℃	煤収率 質量%	煤中の フラー ン濃度 質量%	フラー ン収 率 質量%	フラー ン 生産量 g/h	ガス冷 却速度 ℃/s
実験例 1	108.8	1.11	40	78	1947	210	3.64	23.6	0.86	56	1729
実験例 2	217.5	1.11	40	155	1947	410	3.31	23.0	0.76	99	3271
実験例 3	435	1.11	40	334	1947	480	4.83	14.5	0.7	183	6396

[0035] [表2]

	トルエ ン流量 g/min	C/O 比	炉内 圧力 torr	バー 流速 cm/s	理論断 火炎温 度 ℃	フィ ター入 口温度 ℃	煤収率 質量%	煤中の フラー ン濃度 質量%	フラー ン収 率 質量%	フラー ン 生産量 g/h
比較例 1	108.8	1.11	40	78	1947	400	5.2	15.8	0.82	54
比較例 2	217.5	1.11	40	155	1947	800	4.5	12.7	0.57	75
比較例 3	435	1.11	40	334	1947	900	5.1	11.1	0.57	148

[0036] [表3]

	トルエ ン流量 g/min	C/O 比	炉内 圧力 torr	ハター 流速 cm/s	理論断 火炎温 度 ℃	フィル ター入 口温度 ℃	煤収率 質量%	煤中の フラー ン濃度 質量%	フラー ン収 率 質量%	フラー ン 生産量 g/h	ガス冷 却速度 ℃/s
実験例 3	435	1.11	40	334	1947	480	4.83	14.5	0.70	183	6396
実験例 4	435	1.11	70	191	1947	491	5.10	16.4	0.84	218	3640
実験例 5	435	1.11	100	134	1947	490	4.99	16.5	0.82	215	2550
実験例 6	435	1.11	150	89	1947	490	4.75	15.1	0.72	187	1699

[0037] [表4]

	トルエン流量 g/min	C/O 比	炉内 圧力 torr	ハート 流速 cm/s	理論断 火炎温 度 ℃	フィルター入 口温度 ℃	煤収率 質量%	煤中の フィルター 濃度 質量%	フラー レン収 率 質量%	フィルター 生産量 g/h	ガス冷 却速度 ℃/s
実験例 7	435	1.01	40	334	2090	500	1.36	27.0	0.37	96	7310
実験例 8	435	1.05	40	325	2025	491	2.47	20.1	0.50	129	6886
実験例 9	435	1.09	40	316	1970	490	4.10	17.0	0.69	181	6522
実験例 10	435	1.11	40	311	1950	480	4.83	14.5	0.70	183	6396
実験例 11	435	1.13	40	307	1930	500	6.04	12.9	0.78	203	6239
実験例 12	435	1.15	40	304	1910	500	6.86	12.0	0.82	215	6110
実験例 13	435	1.17	40	300	1890	510	7.36	10.9	0.80	210	5960
実験例 14	435	1.21	40	292	1850	492	7.47	9.2	0.69	180	5749
実験例 15	435	1.24	40	286	1810	505	9.00	6.4	0.58	151	5476
実験例 16	435	1.28	40	279	1770	510	10.96	3.0	0.33	87	5220

[0038] 上記した各表中の各言葉の意味及び分析方法は以下の通りである。

煤収率: 単位時間当たりに使用するトルエンの重量に対するバグフィルターにて回収される煤の重量割合。

煤状物中(以下、単に煤中ともいう)のフラーレン濃度:煤中のフラーレン濃度は、トルエン等の有機溶媒に溶解する性質を利用して高性能液体クロマトグラフィー装置(HPLC)を用い、下記の方法により測定した。

- (1) 10mLスクリュウ管に煤のサンプルを0.015g精秤する(A)。
- (2) 次に、トリメチルベンゼンを7mL(6g)を添加して、溶媒添加量を精秤する(B)。
- (3) 混合後、超音波で15分処理して室温まで冷却する。
- (4) デスミックフィルター(0.2 μ m-PTFE)をプラスチック注射器にセットする。
- (5) 注射器にサンプルを1mL程度加え、バイアル瓶へろ過する。
- (6) HPLC分析を実施する。なお、(1)、(2)における希釈率B/Aは約400である。

[0039] HPLC分析条件は以下の通りである。

HPLC装置:アジレント(Agilent)社製1100、溶離剤:48vol%トルエン/MeOH、0.8mL/min、カラム:YMC-Pack, ODS-AM, S-3 μ m, 12nm, 75mm \times 4.6mmID、カラム温度:40°C、波長:308nm。

この方法を用いて、例えば、 C_{60} 、 C_{70} 、 C_{76} 、 C_{78} 、 C_{82} 、 C_{84} 、 C_{86} 、 C_{88} 、 C_{90} 、 C_{92} 、 C_{94} 、 C_{96} 、及び高次のフラーレン類の1又は2以上をフラーレンとして検出した。

フラーレン収率:単位時間当たりに使用するトルエンの重量に対する生成したフラーレンの重量割合。

[0040] (実験例1-3)

図2に示したフラーレン製造設備32を用い、表1に示す各条件によりフラーレンを製造した。

表1及び図3に示すように、バーナーから吐出するガスの平均吐出速度(以下、バーナー流速ともいう)を78cm/秒($V \times P = 31.2$)、155cm/秒($V \times P = 62$)、334cm/秒($V \times P = 133.6$)と増加させていくと、煤中のフラーレン濃度は、それぞれ23.6質量%、23.0質量%、14.5質量%と若干減少するが、バーナーへのトルエン投入量が多いため、フラーレン生成量(生産量)は、それぞれ56g/h、99g/h、183g/hへと増大する。ここで、バーナー流速はさらに増大させることもできる。

[0041] (比較例1-3)

図1に示したフラーレン製造設備10により、表2に示す各条件によりフラーレンを製造

した。

製造条件は表1の実験例と略同じであるが、フラーレン製造設備32にある旋回流型の冷却装置、即ちガス降温手段31がないため、バグフィルターの入口温度が実験例1〜3に比較して高くなった。特に、バーナー流速が速い比較例2及び3をはじめ、全ての場合において、図4に示すように、煤中のフラーレン濃度が低下しており、フラーレン生産量が低下した。また、特に比較例2及び3においては、バグフィルター入口温度が800〜900℃と高く、バグフィルターの耐熱温度を超えているため、従来よりも長時間の連続運転は可能であるが、フラーレン製造設備32よりも長時間の連続運転が不可能であった。

以上、実験例1〜3及び比較例1〜3の結果より、バーナー流速を増大させることにより、フラーレンの生産量が飛躍的に増大すること、またバグフィルターの入口温度を700℃以下とすることで、フラーレンの生産効率を増大できることを確認できた。

[0042] (実験例3〜6)

図2に示したフラーレン製造設備32を用い、表3に示す各条件によりフラーレンを製造した。なお、この実験例においては、反応炉の炉内圧力を変更した。

表3及び図5に示すように、炉内圧力を40〜150トールの範囲($V \times P = 133.5 \sim 134$)で変化させても、煤中のフラーレン濃度やフラーレン生産量は安定して維持されている。この場合、炉内圧力を高めると、その圧力に対応しバーナー流速は減少するが、89cm/秒までは火炎を安定して維持することができた。しかし、更に炉内圧力を高めることで、バーナー流速が75cm/秒以下となった場合には、バーナー内に逆火現象が発生し、火炎を安定して維持することが困難であった。

[0043] (実験例7〜16)

図2に示したフラーレン製造設備32を用い、表4に示す各条件によりフラーレンを製造した。なお、この実験例においては、燃料のC/O比を変更した。

図6に示すように、トルエン流量が同じであっても、C/O比が小さいときには、煤中のフラーレン濃度は高いが煤収率が低く、結果としてフラーレン生成量が低くなった。また、C/O比が高い場合は、逆に煤中のフラーレン濃度は低くなり、煤収率は高くなった。なお、フラーレン生成量は、C/O比1.15〜1.17付近で最大となった。

このことから、酸素に対するトルエン中の炭素の元素組成比が1.00未満、又は1.28を超えると、フラーレン収率は極度に低下することが推定される。特に、C/O比が1.01以上で1.23以下の場合、煤中のフラーレン濃度は7%を超え、従来よりも多くのフラーレンを生成することができた。

[0044] 以上、本発明の実施例及びその作用効果を確認するための実験例を説明したが、本発明は、この実施例及び実験例に限定されるものではなく、明細書に記載した各構成をそれぞれ変更することは可能であり、前記したそれぞれの実施例や変形例の一部又は全部を組み合わせることで本発明のフラーレンの製造方法を構成する場合も本発明の権利範囲に含まれる。例えば、熱交換器でそれぞれ加熱したトルエンガスと酸素ガスを別配管でバーナーに給し、バーナーで混合してから反応炉本体内に吐出したが、熱交換器でそれぞれ加熱したトルエンガスと酸素ガスを混合器で混合して混合ガス状態にしてから混合室を有しないバーナーに供給しフラーレン反応炉本体内に吐出するようにしてもよい。この場合も、混合ガスの温度がトルエンの気化温度以上で自己着火温度未満となるように各熱交換器を運転する。

[0045] また、熱交換器でそれぞれ加熱したトルエンガスと酸素ガスをフラーレン反応炉に設けた吐出部からフラーレン反応炉内に吐出し、フラーレン反応炉内で拡散混合しながら燃焼させるようにすることもできる。この場合、トルエンガスの加熱温度範囲は、気化温度以上で炭化温度未満となる。また、酸素ガスの加熱温度範囲は、トルエンの気化温度以上でトルエンと酸素ガスを混合した場合の発火温度未満であれば、特に制限はない。

バーナーを反応炉本体の上端側（鉛直方向上方）に設けたが、フラーレン反応炉の側部の上側に、あるいは下端側（鉛直方向下方）にバーナーを設けることも可能である。また、バーナーを各噴出孔毎に分割して設け、それぞれに混合室及び蓄圧室を配置するようにしてもよい。

バーナーに使用した吐出部としては、多孔質セラミック焼結体の板で形成された吐出部を使用したか、ステンレス鋼等の耐熱鋼で形成された吐出部を使用してもよい。また、ステンレス鋼製の耐熱金属で形成された微小径ノズルを集合させた吐出部を有するバーナーを使用することもできる。

産業上の利用可能性

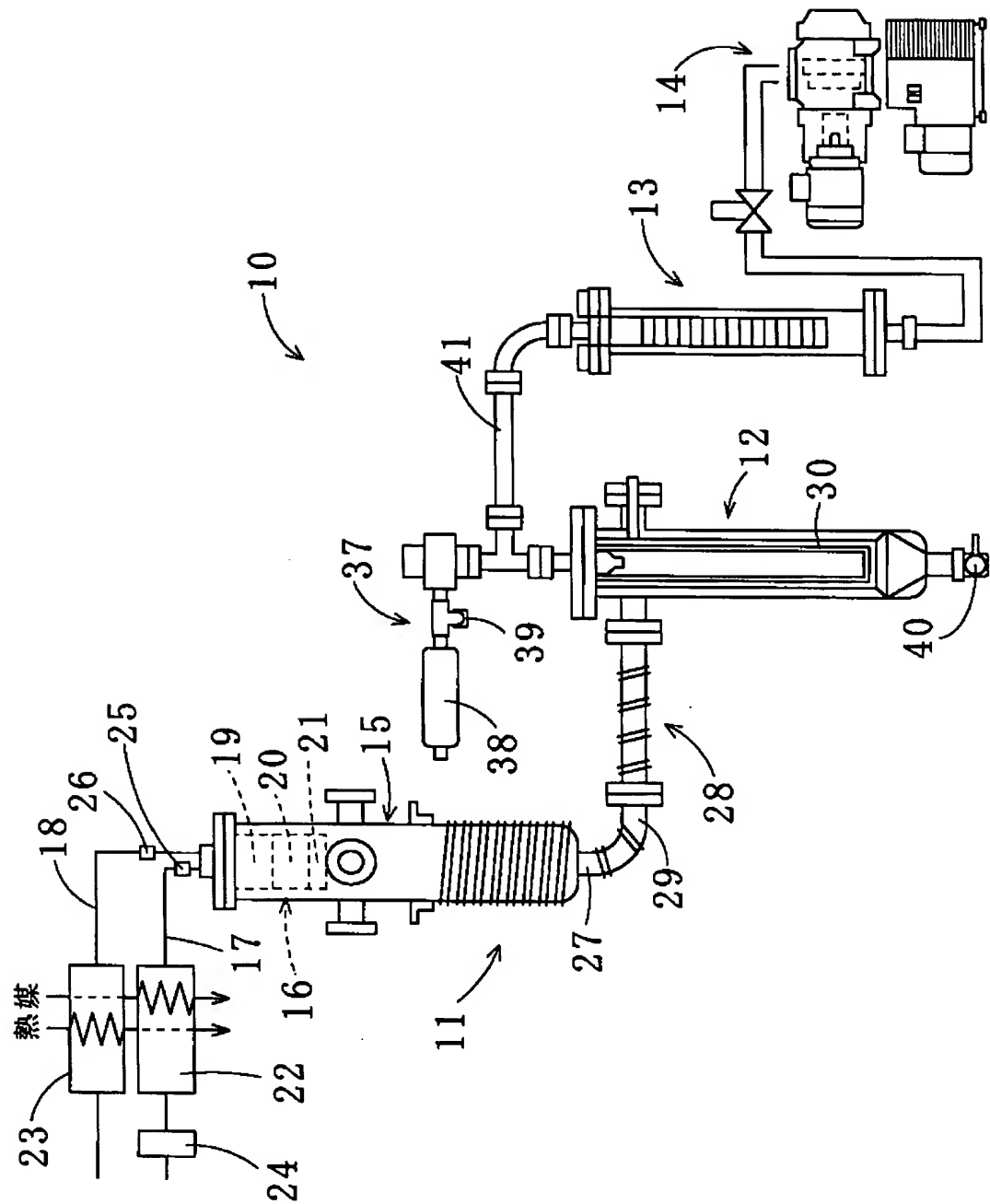
- [0046] 本発明に係るフラーレンの製造方法は、原料炭化水素含有ガスと酸素含有ガスの吐出部からの平均吐出速度を $0.75\text{m}/\text{秒}$ を超えかつ $10\text{m}/\text{秒}$ 以下（更に、好ましくは、 $1\text{m}/\text{秒}$ 以上 $6\text{m}/\text{秒}$ 以下）とするので、フラーレンの原料供給量を多くし、例えば、 $87\sim 600\text{g}/\text{h}$ 程度の高い生産量でフラーレンを生産することが可能となる。従って、フラーレンの単位時間当たりの生産量を、従来よりも増加させることができる。また、原料炭化水素含有ガスと酸素含有ガスの吐出部からの平均吐出速度 $V\text{m}/\text{秒}$ と、フラーレン反応炉内の圧力 P （トル）との積（ VP ）を、 30 以上かつ 1000 以下の範囲にすることにより、フラーレン反応炉内で原料炭化水素含有ガス及び酸素含有ガスを希薄状態にして燃焼させ、フラーレン反応炉内の温度をより均一、かつ高温にすることができ、フラーレンの生成速度を大きくすることが可能になる。その結果、燃焼が均一に進行して、フラーレン反応炉内でのフラーレン生成効率を向上させ、フラーレンの生産量を更に増加させることが可能になる。

請求の範囲

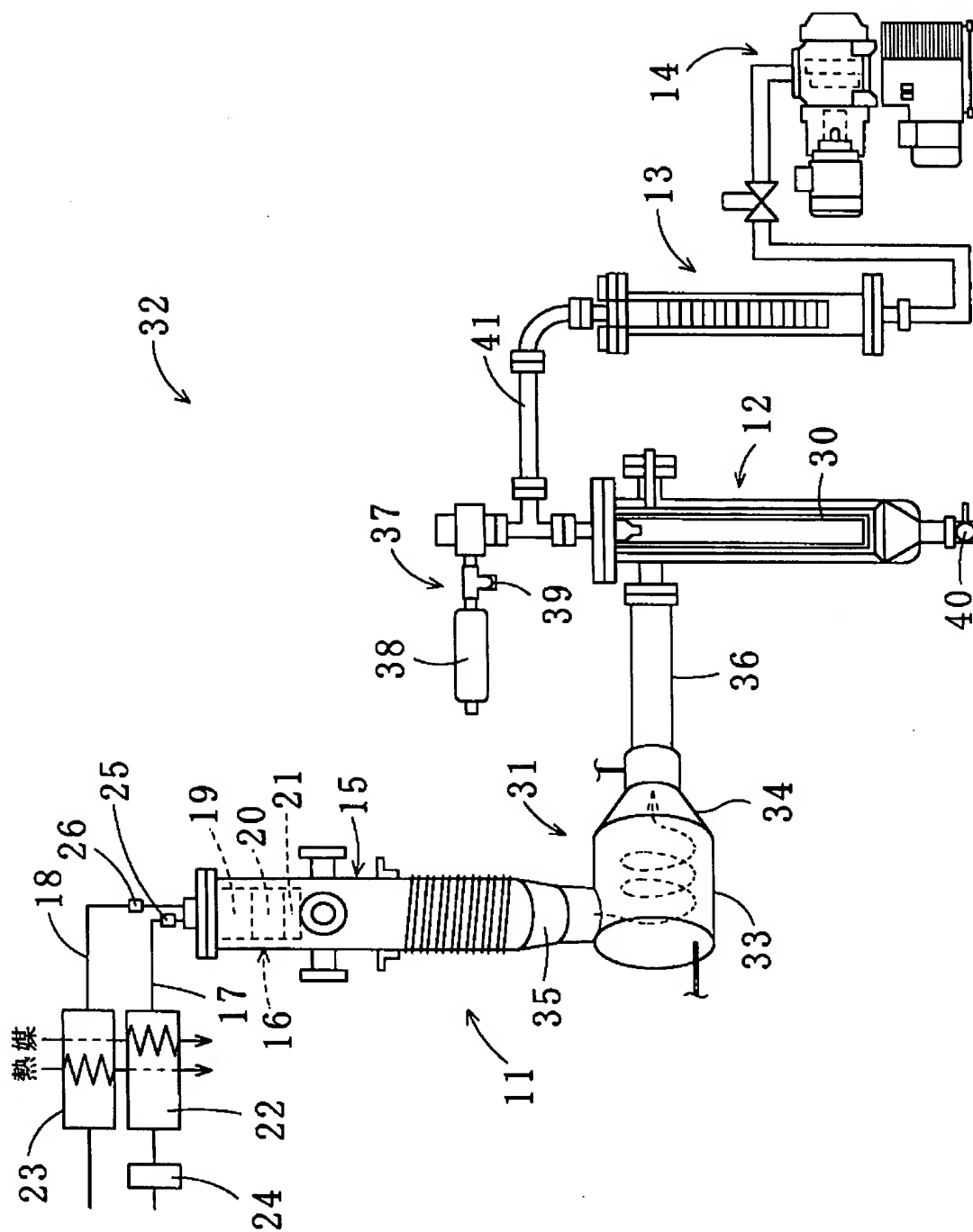
- [1] 原料炭化水素含有ガスと酸素含有ガスをフラーレン反応炉に設けた吐出部から該フラーレン反応炉内に吐出し燃焼させてフラーレンを製造する方法において、前記原料炭化水素含有ガスと前記酸素含有ガスが前記フラーレン反応炉内に吐出される際の前記吐出部からの平均吐出速度を $0.75\text{m}/\text{秒}$ を超えかつ $10\text{m}/\text{秒}$ 以下とすることを特徴とするフラーレンの製造方法。
- [2] 請求項1記載のフラーレンの製造方法において、前記吐出部からの前記原料炭化水素含有ガスと前記酸素含有ガスとの平均吐出速度が $1\text{m}/\text{秒}$ 以上でかつ $6\text{m}/\text{秒}$ 以下の範囲にあることを特徴とするフラーレンの製造方法。
- [3] 請求項1及び2のいずれか1項に記載のフラーレンの製造方法において、前記原料炭化水素含有ガスと前記酸素含有ガスとの平均吐出速度を $V\text{m}/\text{秒}$ 、前記フラーレン反応炉内の圧力を P トールとした場合、 $(V \times P)$ が30以上かつ1000以下の範囲にあることを特徴とするフラーレンの製造方法。
- [4] 請求項1〜3のいずれか1項に記載のフラーレンの製造方法において、前記フラーレン反応炉から煤状物の回収装置に導入される煤状物を含むガスは、 200°C 以上かつ 700°C 以下の温度に冷却されていることを特徴とするフラーレンの製造方法。
- [5] 請求項4記載のフラーレンの製造方法において、前記フラーレン反応炉から排出されて前記回収装置に至るまでの煤状物を含むガスは、 $1000^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上の冷却速度で冷却されていることを特徴とするフラーレンの製造方法。
- [6] 請求項4及び5のいずれか1項に記載のフラーレンの製造方法において、前記フラーレン反応炉から排出された煤状物を含むガスを、冷媒によって周囲を冷却した管内に旋回流を形成させて冷却していることを特徴とするフラーレンの製造方法。
- [7] 請求項1〜6のいずれか1項に記載のフラーレンの製造方法において、前記原料炭化水素含有ガスが燃焼する際の前記酸素含有ガス中の酸素に対する該原料炭化水素含有ガス中の炭素の元素組成比が1.00以上かつ1.56以下であることを特徴とするフラーレンの製造方法。
- [8] 請求項1〜7のいずれか1項に記載のフラーレンの製造方法において、前記酸素含有ガスが濃度99%以上の酸素ガスであることを特徴とするフラーレンの製造方法。

- [9] 請求項1〜8のいずれか1項に記載のフラーレンの製造方法において、前記原料炭化水素含有ガスは予熱されて前記吐出部から前記フラーレン反応炉内に吐出されることを特徴とするフラーレンの製造方法。
- [10] 請求項1〜9のいずれか1項に記載のフラーレンの製造方法において、前記酸素含有ガスは予熱されて前記吐出部から前記フラーレン反応炉内に吐出されることを特徴とするフラーレンの製造方法。
- [11] 請求項1〜10のいずれか1項に記載のフラーレンの製造方法において、前記フラーレン反応炉の上部には、前記吐出部を有するバーナーが設けられ、前記フラーレン反応炉の下部には、前記フラーレン反応炉内で生成した煤状物を含むガスを排出する排出部が設けられていることを特徴とするフラーレンの製造方法。
- [12] 請求項1〜11のいずれか1項に記載のフラーレンの製造方法において、前記フラーレン反応炉内で生成した煤状物中のフラーレン含有率が7質量%を超えかつ50質量%以下であることを特徴とするフラーレンの製造方法。

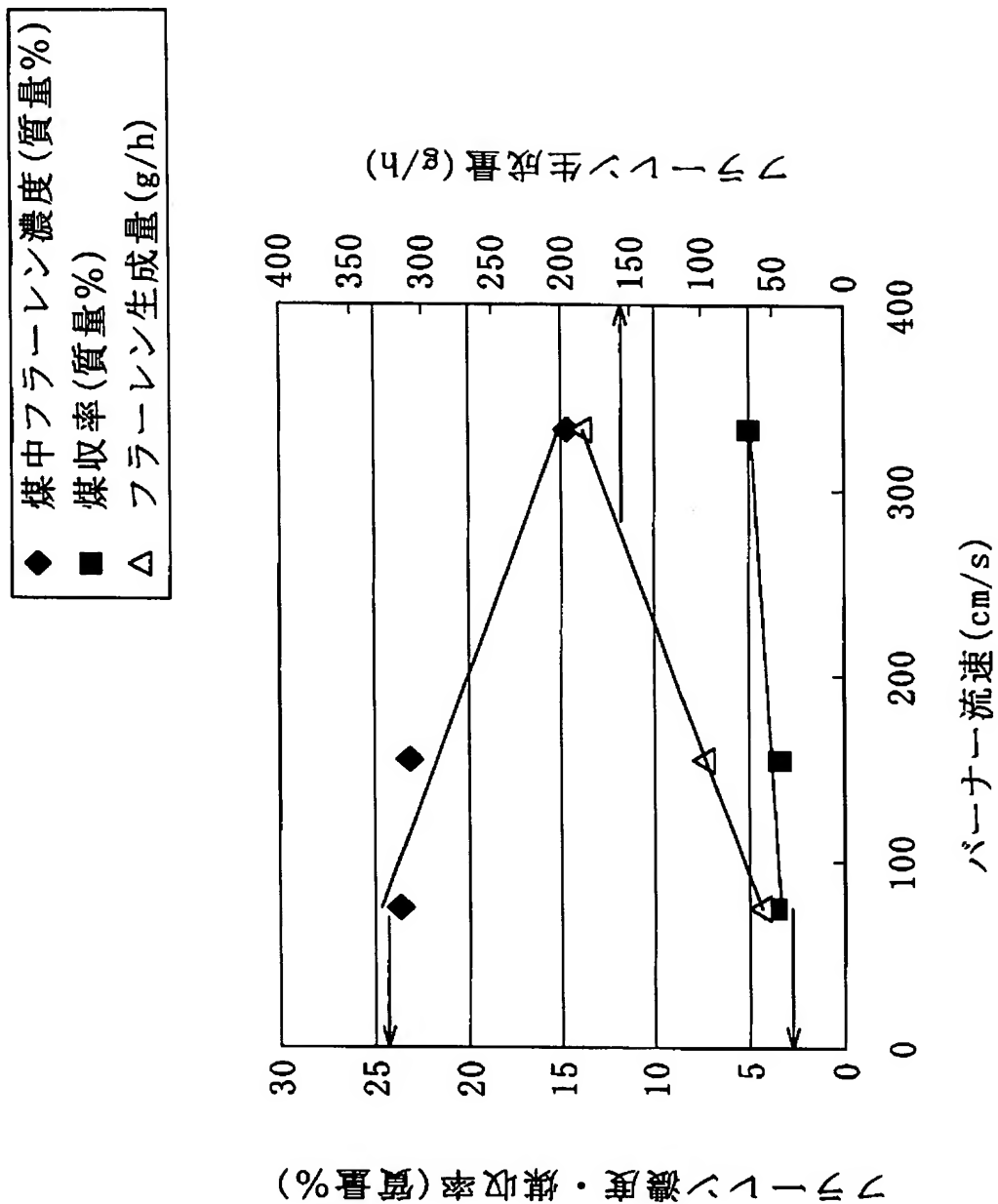
[図1]



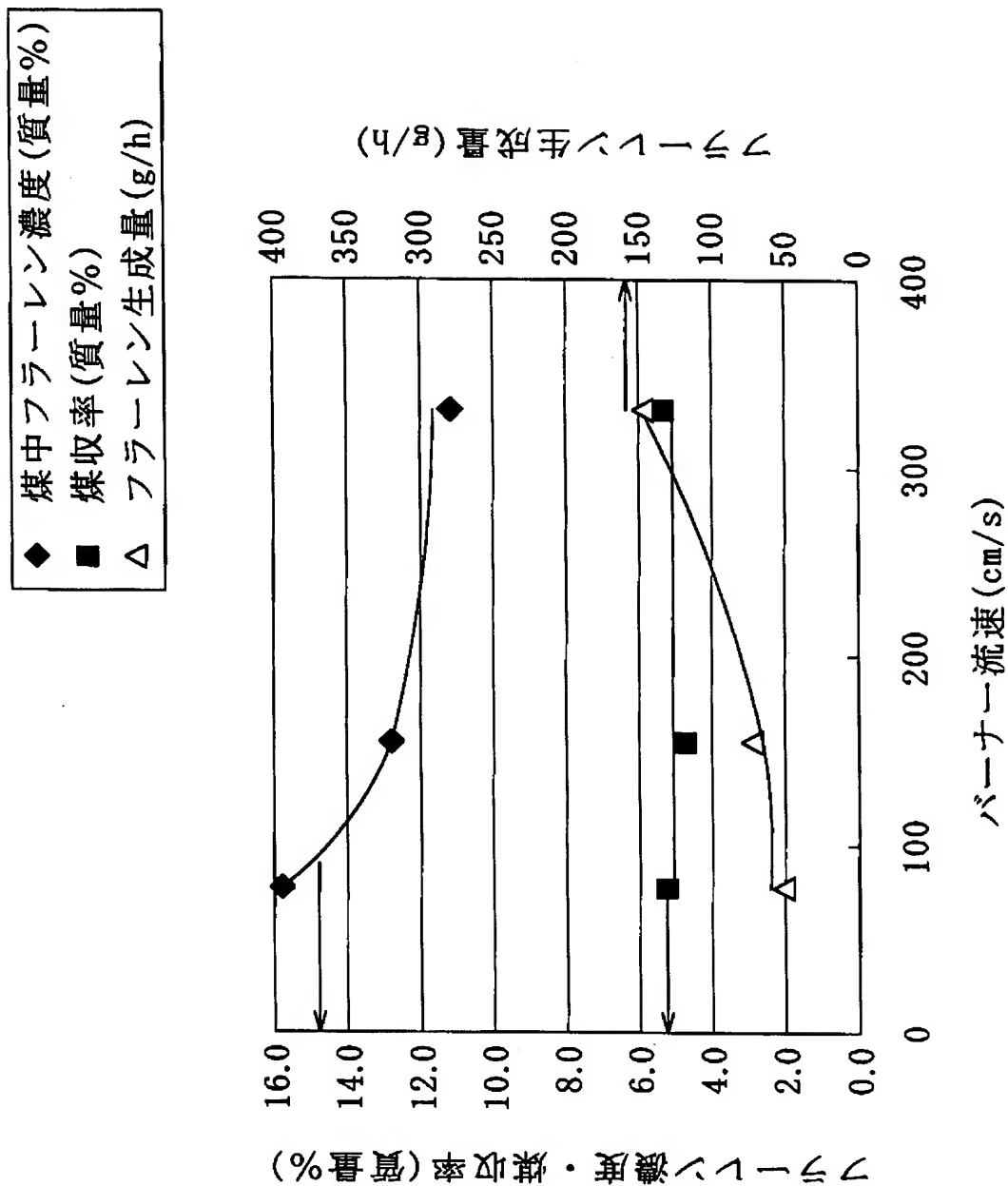
[図2]



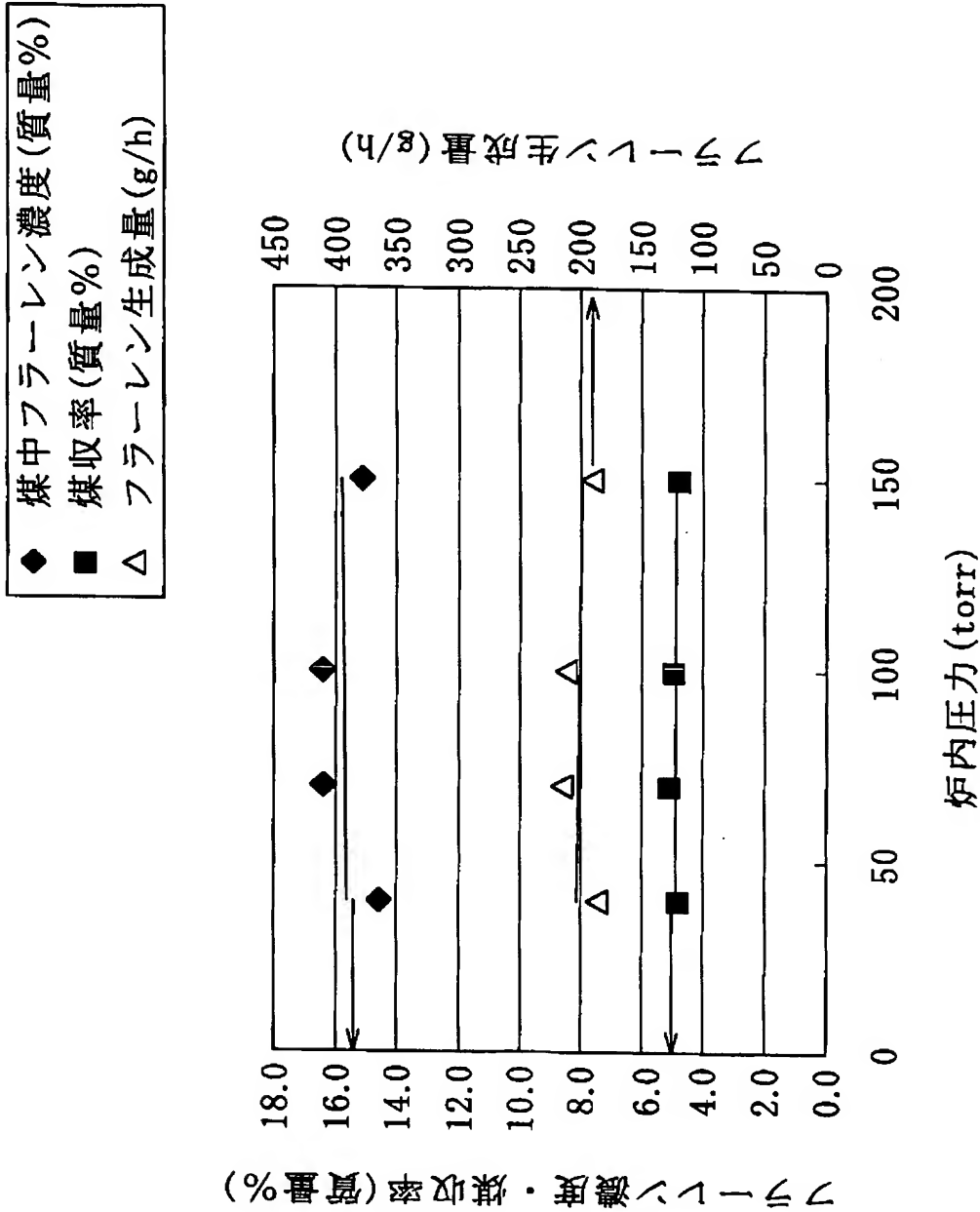
[図3]



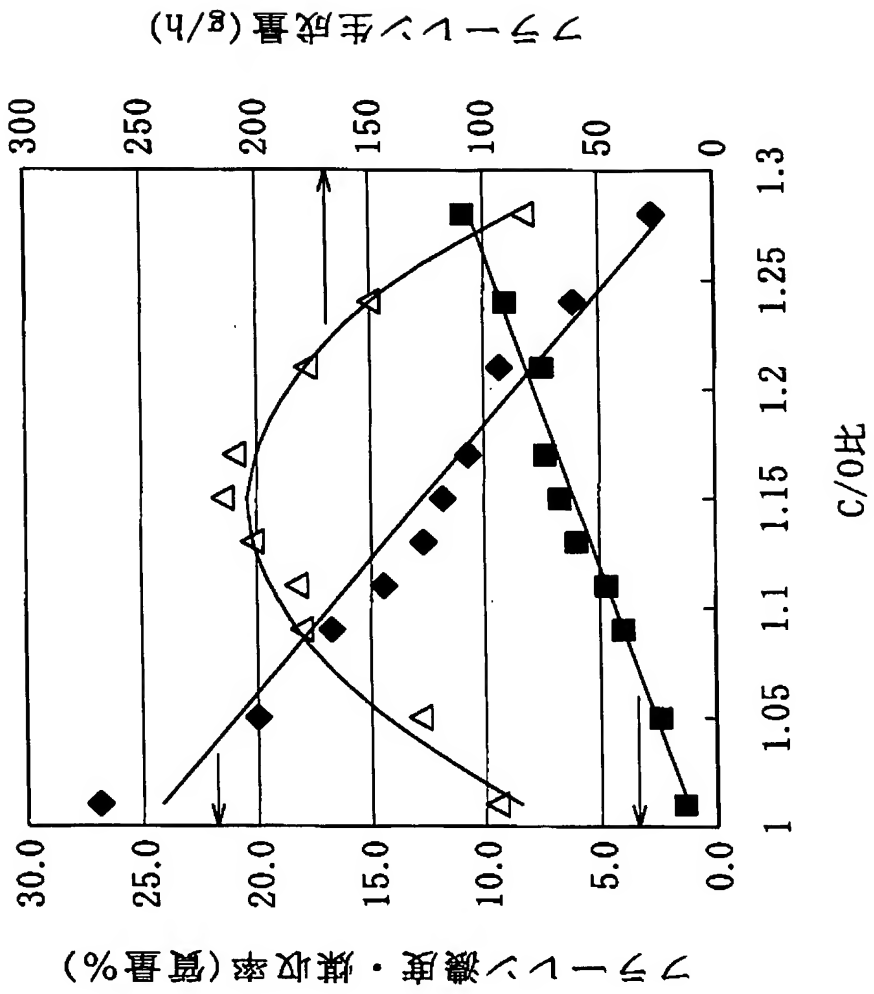
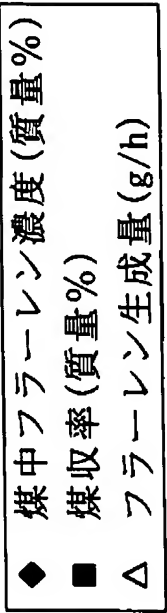
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007941

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C01B31/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C01B31/00-31/36, B01D45/00-51/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTP(JOIS), WEB OF SCIENCE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	Shun'ichi YOSHIKAWA et al., "Tei Atsuba deno Nensho Katei ni yoru PAH oyobi Fullerene no Seisei", Dai 41 Kai, Proceedings of the Japanese symposium on Combustion, 2003 Nen, pages 101 to 102	1-3, 11, 12
A	US 2003/0044342 A1 (J. Michael Alford et al.), 06 March, 2003 (06.03.03), Full text & WO 03/021015 A1	1-12
A	JP 6-507879 A (Massachusetts Institute of Technology), 08 September, 1994 (08.09.94), Claims & US 5273729 A & EP 586533 A1 & CA 2109801 C & DE 69232066 B2	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 August, 2004 (12.08.04)Date of mailing of the international search report
31 August, 2004 (31.08.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007941

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5985232 A (Massachusetts Institute of Technology), 16 November, 1999 (16.11.99), Full text & WO 95/26925 A1	1-12
A	JP 6-56414 A (Mitsui Engineering & Shipbuilding Co., Ltd.), 01 March, 1994 (01.03.94), Par. No. [0020] (Family: none)	4-6
A	JP 11-179129 A (NKK Corp.), 06 July, 1999 (06.07.99), Par. Nos. [0014], [0016], [0017] (Family: none)	6
A	JP 2003-221216 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 05 August, 2003 (05.08.03), Claims; Par. Nos. [0044], [0047] (Family: none)	8-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C01B31/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C01B31/00-31/36, B01D45/00-51/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTP(JOIS)、WEB OF SCIENCE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P,X	吉川俊一他, 低圧場での燃焼過程によるPAHおよびフラレーンの生成, 第41回燃焼シンポジウム講演論文集, 2003年, 第101-102頁	1-3, 11, 12
A	US 2003/0044342 A1 (J. Michael Alford et al) 2003.03.06 全文, & WO 03/021015 A1	1-12
A	JP 6-507879 A (マサチューセッツ・インスチテュート・オブ・テクノロジー) 1994.09.08 特許請求の範囲, & US 5273729 A, & EP 586533 A1, & CA 2109801 C, & DE 69232066 B2	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 08. 2004

国際調査報告の発送日

31. 8. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

宮澤 尚之

4 G

9 2 7 8

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 5985232 A (Massachusetts Institute of Technology) 1999.11.16 全文, & WO 95/26925 A1	1-12
A	JP 6-56414 A (三井造船株式会社) 1994.03.01 [0020], (ファミリーなし)	4-6
A	JP 11-179129 A (日本鋼管株式会社) 1999.07.06 [0014],[0016],[0017], (ファミリーなし)	6
A	JP 2003-221216 A (三菱化学株式会社) 2003.08.05 特許請求の範囲,[0044],[0047], (ファミリーなし)	8-10